

2. Справочник по древесноволокнистым плитам/В.И. Бирюков, М.С. Лашавер, Е.Д. Мерсов и др. М.: Лесная пром-сть, 1981. 184 с.

УДК 674.815.41

Г.И. Царев, Г.Н. Цветкова,
И.Г. Федорова, А.А. Багаев
(Ленинградская лесотехническая
академия)

ПОЛУЧЕНИЕ СОЛЕЙ МЕДИ НА ОСНОВЕ ТАЛЛОВЫХ ПРОДУКТОВ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ДВП

Приведены результаты научно-исследовательской работы по получению солей металлов на основе талловых продуктов. Для этого была использована реакция взаимодействия высших жирных кислот, входящих в состав талловых продуктов, с оксидами металлов.

В целях улучшения некоторых свойств древесноволокнистых плит были проведены работы по применению в их производстве талловых продуктов, таких как талловое масло лиственных пород, высшие жирные кислоты, талловый пек.

Полученные данные о том, что протекание реакции между жирными кислотами и компонентами древесины не исчерпываются взаимодействием всех карбоксильных групп высших жирных кислот с функциональными группами лигнина, позволили осуществить синтез новых соединений. Так, было осуществлено получение солей металлов на основе талловых продуктов. Для этого была использована реакция взаимодействия жирных кислот с оксидами металлов. Наиболее подходящим для этой цели оказался оксид меди – более распространенный и имеющий небольшую стоимость.

Для синтеза были использованы высшие жирные кислоты (ВЖК), талловое масло (ТМ) лиственных пород, талловый пек (ТП). Синтез проводили в диапазоне температур 180...220 °С, а отдельные эксперименты с талловым пек-ком – при 240 °С. Контроль за реакцией проводили по изменению кислотных чисел и накоплению меди в продукте. Со-

держание Cu^{+2} определяли на атомно-адсорбционном спектрометре. В процессе синтеза наблюдалось непрерывное уменьшение кислотных чисел (рис. 1).

Количество вступившей в реакцию меди зависит не только от температуры, но и от вида сырья. При максимальных температурах ($220^{\circ}C$) наблюдается минимальное количество вступившей в реакцию меди (рис. 2). Реакция идет по второму порядку в две стадии. Для высших жирных кислот первая стадия заканчивается через 45 мин после начала, для таллового масла лиственных пород – через 90 мин и только при $200^{\circ}C$ у таллового пека реакция идет в одну стадию. По данным анализа кинетических параметров процесса (табл. 1) видно, что эти стадии отличаются скоростями. Так, константа скорости реакции ТМ при $180^{\circ}C$ на 1 стадии в

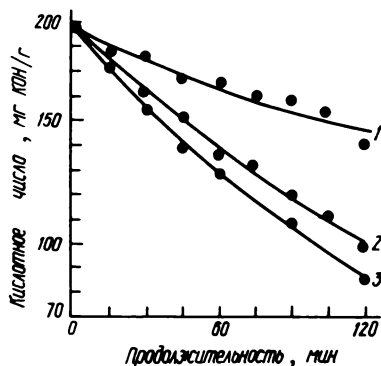


Рис. 1. Изменение кислотных чисел ВЖК в зависимости от температуры и длительности реакции:

1 – $180^{\circ}C$; 2 – $200^{\circ}C$; 3 – $220^{\circ}C$

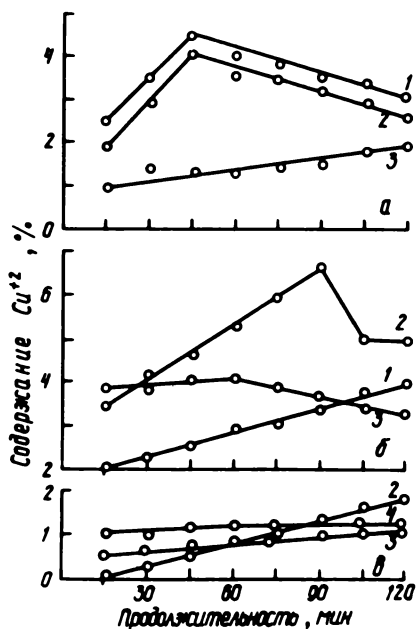


Рис. 2. Изменение содержания Cu^{+2} в талловых продуктах в зависимости от температуры и длительности реакции:

а – ТМ; б – ВЖК; в – ТП;
 1 – $180^{\circ}C$; 2 – $200^{\circ}C$; 3 – $220^{\circ}C$; 4 – $240^{\circ}C$

Таблица 1

Кинетические параметры процесса синтеза

Талловый продукт	Температура реакции, °C	Стадия, мин	Константа скорости реакции $K \cdot 10^{+4}$, моль ⁻¹ ·с моль ⁻¹ ·х	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль	Е _{средняя} , кДж/моль
Талловое масло	180	0...45	3,54	Для 180-200 °C	Для 180-200 °C
		45...120	1,41	Е ₀₋₄₅ = 19,15	17,9
	200	0...45	4,33	Е ₄₅₋₁₂₀ = 11,49	
		45...120	1,61	Для 200-220 °C	
	220	0...120	0,66	Е ₀₋₄₅ = 197,8	-
				Е ₄₅₋₁₂₀ = 95,74	
Высшие жирные кислоты	180	0...120	1,23	Для 180-200 °C	Для 180-200 °C
		0...90	4,60	Е ₀₋₉₀ = 121,26	83,3
	200	90...120	1,69	Е ₉₀₋₁₂₀ = 25,53	
		0...60	4,49	Для 200-220 °C	-
Талловый пек	220	60...120	1,36	Е ₀₋₁₂₀ = 28,72	
	180	0...120	0,921	Для 200-220 °C	
	200	0...120	0,622	Е ₀₋₁₂₀ = 47,87	Для 200-240 °C
				Для 220-240 °C	74,1
	220	0...60	0,191	Е ₀₋₆₀ = 110,10	
		60...120	0,628		

2,5 раза выше, чем на второй, и эта зависимость сохраняется для 200 °С.

Аналогичная зависимость сохраняется и при реакции высших жирных кислот. Значения констант для ВЖК и ТМ практически одинаковы и на порядок выше, чем у таллового пекка. И, как следствие, полнота реакции у ТП значительно ниже, чем у ТМ и ВЖК (табл. 2). Наличие двух стадий подтверждается различными энергиями активации, что говорит о различных механизмах реакции, на которые оказывает влияние температура и продолжительность реакции. Было замечено, что на стадиях с малыми величинами энергии активации (для ВЖК – 11,49; ТМ – 25,53 кДж/моль) наблюдается практически мгновенное восстановление свободной меди. Это явление характерно для второй стадии (для ВЖК после 90 мин реакции, для ТМ после 45 мин).

Таблица 2

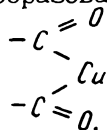
Баланс Cu^{2+} при синтезе солей

Талловый продукт	Задано в реактор, %	Вступило во взаимодействие, %	Полнота взаимодействия, %
ВЖК	7,00	6,69	95,5
ТМ	6,98	4,68	67,0
ТП	7,00	1,78	25,4

Необходимо отметить, что при максимальных температурах для протекания реакции требуется и максимальная энергия активации, что говорит об ином механизме реакции взаимодействия, отличающемся от первой стадии при более низких температурах. Таким образом, реакция между оксидом меди и высшими жирными кислотами, талловым маслом и талловым пекком носит последовательный характер.

Учитывая скорость накопления целевого продукта, продолжительность и температуру синтеза, выбрали следующие условия для синтеза: для Cu -ВЖК – температура 200 °С, продолжительность 90 мин; для Cu -ТМ – температура 200 °С, продолжительность 45 мин; для Cu -ТП – температура 200 °С, продолжительность 120 мин. Дальнейшие эксперименты про-

водили с соединениями, полученными при указанных условиях. Было определено, что не все карбоксильные группы вступают в реакцию: у ВЖК – 59,0, у ТМ – 44,2 и у ТП – 30,8%. При анализе ИК-спектров (рис. 3) необходимо отметить следующее: у солей, полученных на основе ТМ и ВЖК, появляется сильная полоса поглощения (1605 см^{-1}) и более слабая (около 1400 см^{-1}), одновременно резко уменьшается полоса поглощения, принадлежащая $-\text{ОН}$ группе ($2500, 3400\text{ см}^{-1}$). Эти изменения связаны с образованием карбоксилат-иона, принадлежащего соединению



Наличие карбоксилат-иона подтверждается спектром олеата натрия (см. рис. 3), в котором наблюдаются аналогичные полосы поглощения.

Образование новых структур (хромофоров) заметно на УФ-спектрах синтезированных соединений в сравнении с исходными продуктами и олеатом натрия. В УФ-спектрах (рис. 4) видно, что у исходных продуктов (ТМ и ВЖК) в области

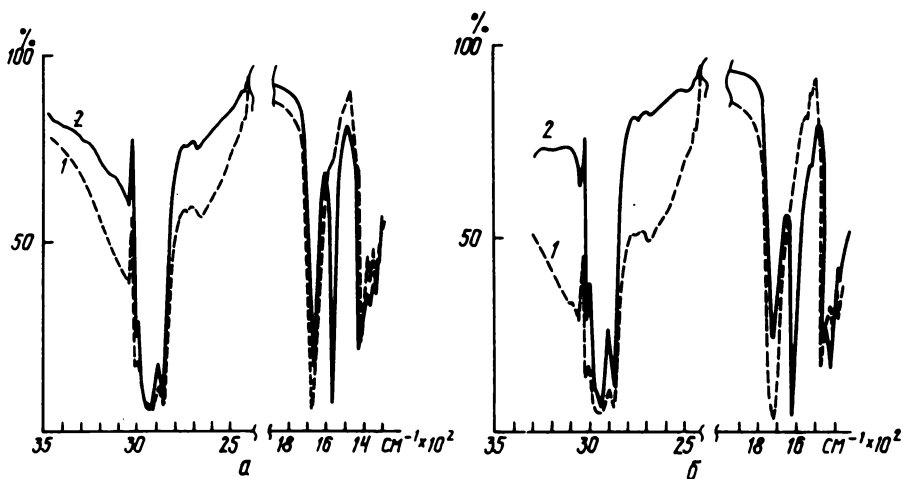


Рис. 3. ИК-спектры талловых продуктов (а – ТМ; б – ВЖК; а – олеат натрия):

1 – исходный продукт; 2 – соединение на его основе

270...290 нм не наблюдается полосы поглощения. В то же время у полученных соединений (образцы 2 на спектрах "а" и "б") появляется широкая полоса поглощения 270...290 нм. Аналогичная полоса поглощения наблюдается и у олеата натрия. Эти данные подтверждают предположение о химическом взаимодействии между ВЖК и Cu^{+2} .

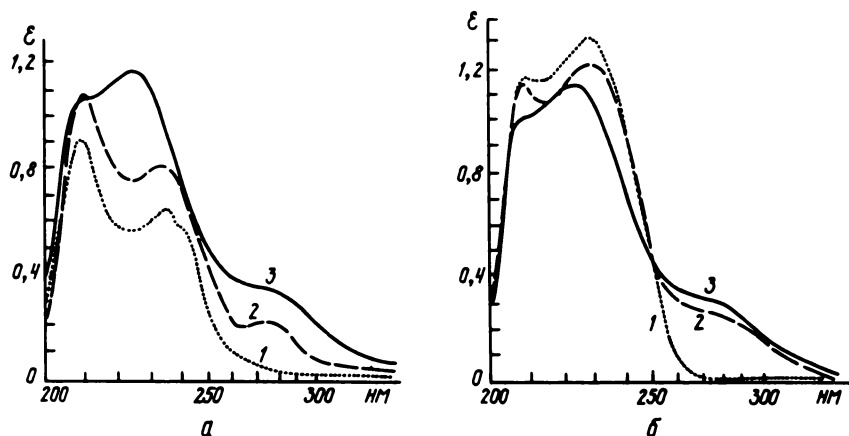


Рис. 4. УФ-спектры талловых продуктов:

а – Cu -ТМ; б – Cu -ВЖК; 1 – исходный продукт; 2 – соединение на его основе; 3 – олеат натрия

Таким образом, в процессе реакции оксида меди с примененными талловыми продуктами образуются соли высших жирных кислот, входящих в состав используемых продуктов. В процессе синтеза образуются летучие продукты в количестве: 1,21% у ВЖК и 2,28% у ТМ листовенных пород. При использовании ТП летучих веществ обнаружено не было.

В летучих продуктах обнаружены вещества (рис. 5), имеющие в своем составе карбоксильную группу (полоса поглощения 1720 см^{-1}), ненасыщенность (полоса поглощения $CN = CN - 3020\text{ см}^{-1}$), прогрессию жирных кислот ($950...1250\text{ см}^{-1}$), наблюдаются полосы поглощения деформационного колебания $-C-O-H$ (1410 см^{-1}) и валентного колебания $C-O$ димеров (1280 см^{-1}) и широкая полоса валентных колебаний OH , принадлежащей $COOH$

2600, 3300 см^{-1}). Эти данные говорят о том, что летучие вещества можно отнести к высшим жирным кислотам. Не выяснено, какая длина цепи. Причем вещества, образующиеся при синтезе Cu -ВЖК и Cu -ТМ, идентичны.

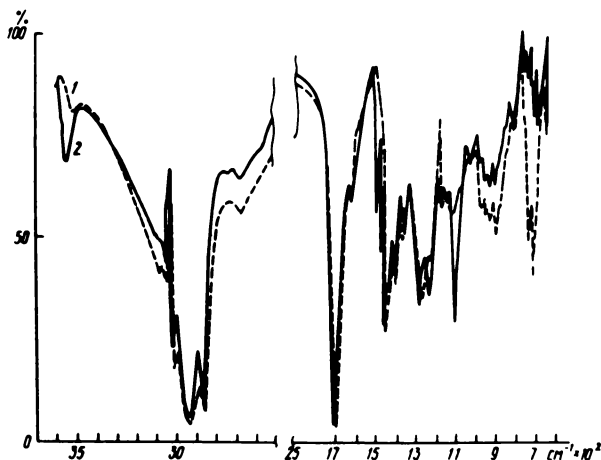


Рис. 5. ИК-спектры летучих веществ:

1 – Cu -ВЖК; 2 – Cu -ТМ

Полученные соединения хорошо растворимы в хлороформе, четыреххлористом углероде, этилацетате. Было исследовано изменение плотности синтезированных соединений в зависимости от температуры (рис. 6). Изменение плотности соединений подчиняется уравнениям:

на основе высших жирных кислот

$$\rho = 1,0202 - 184 \cdot 10^{-6} T, \quad (1)$$

на основе таллового масла лиственных пород

$$\rho = 1,0055 - 176 \cdot 10^{-6} T, \quad (2)$$

на основе таллового пека

$$\rho = 0,9953 - 11 \cdot 10^{-6} T. \quad (3)$$

Исследовали изменение поверхностного натяжения полученных соединений в зависимости от температуры и продолжи-

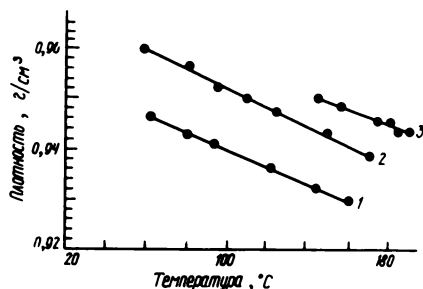


Рис. 6. Изменение плотности соединений в зависимости от температуры:

- 1 - Cu-ВЖК; 2 - Cu-ТМ;
3 - Cu-ТП

тельности ее воздействия (рис. 7). С повышением температуры от 160 до 180 °C сила поверхностного натяжения соединений, полученных на основе высших жирных кислот и таллового масла, равномерно уменьшается, а ее величина меньше, чем у исходных продуктов (ВЖК, ТМ). В отличие от силы поверхностного натяжения исходных продуктов та же сила синтезированных на их основе соединений имеет иной характер изменения с увеличением продолжительности

воздействия. У соединений, полученных на основе высших жирных кислот, первые три часа термической обработки наблюдается увеличение поверхностного натяжения, а затем остается постоянным. У соединений, полученных на основе

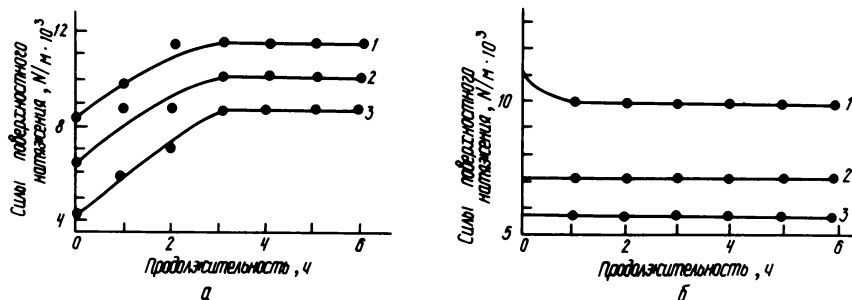


Рис. 7. Изменение поверхностного натяжения соединений в зависимости от температуры и длительности ее воздействия:

- а - Cu-ВЖК; б - Cu-ТМ; 1 - 160 °C; 2 - 170 °C; 3 - 180 °C

таллового масла поверхностное натяжение остается постоянным вне зависимости от длительности воздействия температур (160...180 °C). Таким образом, наиболее стабильным является соединение, синтезированное на основе таллового масла лиственных пород.